

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-226370

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 0 1 D 71/02  
63/00  
63/02

識別記号  
5 0 0  
5 0 0

F I  
B 0 1 D 71/02 5 0 0  
63/00 5 0 0  
63/02

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平10-51464

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月17日

(71) 出願人 000004385

エヌオーケー株式会社  
東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72) 発明者 鈴木 陽子

茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー  
株式会社内

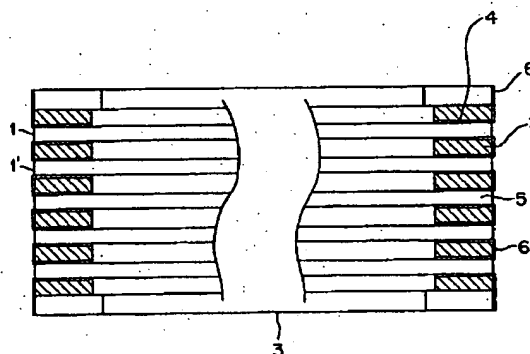
(74) 代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 多孔質セラミックス中空糸膜モジュール

(57) 【要約】

【課題】 多孔質セラミックス中空糸膜群端部を束着材で封止してなる多孔質セラミックス中空糸膜モジュールにおいて、束着材による封止部分の気密性(シール性)を向上せしめたものを提供する。

【解決手段】 多孔質セラミックス中空糸膜群端部の束着材接触部分およびモジュール封止端面をガラス材で被覆した多孔質セラミックス中空糸膜モジュール。



Best Available Copy

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質セラミックス中空糸膜群端部の束着材接触部分およびモジュール封止端面をガラス材で被覆してなる多孔質セラミックス中空糸膜モジュール。

【請求項2】 シリカまたはアルミナを主成分とする束着材が用いられた請求項1記載の多孔質セラミックス中空糸膜モジュール。

【請求項3】 多孔質セラミックス中空糸膜、ガラス材、束着管および束着材相互間の熱膨張係数の差が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の各材料が用いられた請求項1記載の多孔質セラミックス中空糸膜モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質セラミックス中空糸膜モジュールに関する。更に詳しくは、モジュール封止部分の気密性にすぐれた多孔質セラミックス中空糸膜モジュールに関する。

## 【0002】

【従来の技術】特開昭61-185311号公報には、ガス分離モジュールの端部固定化方法が記載されており、多孔質材料管端部の固定化は、石英ガラスとフリットからなる固定化材を用い、固定化材中のフリットの軟化点以上に加熱することによって行われている。しかしながら、このような方法では、フリットの熱膨張係数は少くとも $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ あり、一方多孔質材料管のそれは $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度であって、そこに約10倍の開きがあり、そのため熱処理に際して生ずる応力が集中するようになるので、フリットに低膨張係数の石英ガラス粉末を一定割合混合して熱応力を分散、緩和し、破壊を防ぐ対策を必要としている。

【0003】また、この特許公開公報には、ガス分離モジュールの端部固定の第1の条件は固定化材の気密性にあると述べられている。即ち、ガス分離モジュールは一般に数気圧に加圧され、透過ガス側は減圧された状態で使用されるので、固定化材が気密性を有しているかあるいは固定化材に補強処理を行って気密性を付与することが必要であると記載されている。

【0004】しかしながら、多孔質材料管端部の固定化が固定化材のみによって行われているため、固定化材の多孔質材料管あるいは束着管との接着不良や固定化材内部に空泡を生じた場合には、そこに気密性が得られなくなるという問題がみられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、多孔質セラミックス中空糸膜群端部を束着材で封止してなる多孔質セラミックス中空糸膜モジュールにおいて、束着材による封止部分の気密性（シール性）を向上せしめたものを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、

多孔質セラミックス中空糸膜群端部の束着材接触部分およびモジュール封止端面をガラス材で被覆してなる多孔質セラミックス中空糸膜モジュールによって達成される。

## 【0007】

【発明の実施の形態】多孔質セラミックス中空糸膜としては、一般に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の粉末を分散させた高分子物質の有機溶媒溶液を用い、それを乾湿式紡糸して得られる、孔径が約 $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ 、好ましくは約 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ のものが用いられる。これらの中空糸膜は、外径が約 $0.5 \sim 4 \text{mm}$ 程度、好ましくは約 $1 \sim 3 \text{mm}$ 程度であって、その膜厚が約 $0.1 \sim 0.5 \text{mm}$ 程度、好ましくは約 $0.15 \sim 0.3 \text{mm}$ 程度のものが、 $1 \sim 200$ 本程度アルミナ、ジルコニア、チタニア等からなるセラミックス束着管に収容された状態で用いられる。

【0008】中空糸膜の束着管への収容は、中空糸膜端部を束着材によって束着することによって行われるが、その際束着材接触部分が予めガラス材で被覆されている。ガラス材としてはペースト状のものが用いられ、その被覆は刷毛塗り、こて塗りあるいはディッピングなどによって行われる。約 $1 \text{mm}$ 以下、好ましくは約 $0.1 \sim 0.5 \text{mm}$ の厚さで被覆されたガラス材は、約 $400 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約 $500 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ で約 $5 \sim 30$ 分間加熱処理された後、その両端部がエポキシ系接着剤などで封止される。

【0009】束着材としては、この種の用途に使用されている市販品をそのまま用いることができ、これを振動を与えながら、セラミックス束着管の両端部に充填する。得られた束着材充填束着管に振動を与えながら、上記両端部封止多孔質セラミックス中空糸膜の必要本数を挿入し、挿入後約 $0.5 \sim 5$ 分間程度振動を与え続けた後、約 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で約 $0.5 \sim 2$ 時間加熱処理して仮固定する。他の端部についても、同様の工程が実施される。

【0010】多孔質セラミックス中空糸膜の内径部分が貫通されていない束着された両端部を約 $10 \sim 15 \text{mm}$ 程度切断し、中空糸膜の内径部分を貫通させ、貫通させた束着端面の内、中空糸膜の内径部分を除く、束着材充填部分、多孔質セラミックス中空糸膜断面部分および束着管断面部分のすべて、換言すればモジュール封止端面を、約 $1 \text{mm}$ 以下、好ましくは約 $0.1 \sim 0.5 \text{mm}$ の厚さのガラス材で被覆する。これを室温で乾燥させた後、約 $400 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約 $500 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ で約 $5 \sim 30$ 分間加熱処理される。

【0011】図1には、本発明に係る多孔質セラミックス中空糸膜モジュールの一態様が、中心線断面図として示されている。多孔質セラミックス中空糸膜1、1'、…群は、その端部が束着材2によって束着され、束着管3に収容されているが、各中空糸膜端部表面の束着材接触部分は予めガラス材4で被覆されている。そして、中空糸膜の内径部分5を貫通させ、貫通させた束着端面の内径部分5を除く、束着材充填部分、多孔質セラミックス

中空糸膜断面部分および束着管断面部分のすべて、換言すればモジュール封止端面がガラス材6で被覆されている。

【0012】用いられる多孔質セラミックス中空糸膜、ガラス材、束着管および束着材は、体積変化の影響を小さくするために、これら相互間の熱膨張係数の差が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下でなければならない。これら相互間の熱膨張係数の差が、一つでもこの値以上になると、得られるモジュールの端面に亀裂を生じ、気密性が得られなくなる。

【0013】

【発明の効果】本発明に係る多孔質セラミックス中空糸膜モジュールは、モジュール封止部分である束着部を含めた全体の気密性が十分に確保されている。

【0014】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0015】実施例

(1) 多孔質アルミナ中空糸膜(内径1.8mm、外径2.1mm、熱膨張係数 $8.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )の両端部各20mmの表面にベースト状ガラス材(日本電気硝子製品LS-0206;熱膨張係数 $7.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )を0.3mmの厚さで刷毛塗りし、520°Cで15分加熱処理した後、両端部をエボキシ系接着剤で封止した。

(2) 束着管として内径12mm、外径12mm、長さ30mmのアルミナ管(熱膨張係数 $8.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )を用い、無機接着剤(日産化学製品ボンドエックス70T;熱膨張係数 $8.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )を束着材として、振動を与えながらアルミナ管の両端部に充填した。

(3) 上記(1)の両端部封止多孔質アルミナ中空糸膜7本を、上記(2)の束着材充填アルミナ管に振動を与えながら挿入し、挿入後3分間振動を与え続けた後、120°Cで1時間加熱処理して仮固定した。

(4) 他方の端部についても、上記(1)~(3)の工程を実施した後、約400~500°Cで12時間の熱処理を行った。

(5) 多孔質アルミナ中空糸膜の内径部分が貫通していない束着された両端部を約10~15mm程度、ダイヤモンドブ

レードを取り付けたクリスタルカッターで切断し、多孔質アルミナ中空糸膜の内径部分を貫通させる。

(6) 多孔質アルミナ中空糸膜の内径部分を貫通させた束着端面の内、多孔質アルミナ中空糸膜の内径部分を除く、束着材充填部分、多孔質アルミナ中空糸膜断面部分および束着管断面部分のすべて、換言すればモジュール封止部分をガラス材(LS-0206)で0.5mm厚さで被覆し、室温で乾燥させた後、520°Cで15分間の熱処理を行った。

【0016】このようにして作製されたモジュールの被覆部分についてはガスの漏洩は殆んどみられず、またこのモジュールについて、室温から500°C迄20°C/分の昇温速度で昇温させ、この温度に30分間保持した後、今度は30°C/分の降温速度で室温迄戻す熱履歴を10回行ったが、その性能に変化はみられなかった。なお、ガスの漏洩試験は、ビルドアップ法によって行われた。

【0017】比較例1

実施例において、多孔質アルミナ中空糸膜両端部表面の被覆材として、束着管との熱膨張係数の差が $1.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ のガラス材(日本電気硝子製品GA-4)を用いると、得られたモジュールの端面には亀裂が生じており、気密性は得られなかった。

【0018】比較例2

実施例において、(6)の束着端面の被覆工程を行わないと、束着材層が多孔質であるため、気密性は全く得られなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る多孔質セラミックス中空糸膜モジュールの一態様の中心線断面図である。

【符号の説明】

- 1 多孔質セラミックス中空糸膜
- 2 束着材
- 3 束着管
- 4 束着材接触部分被覆材
- 5 中空糸膜内径部分
- 6 モジュール封止端面被覆材

【図1】

